

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012917514    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2000-089350/200008  
XRAM Acc No: C00-025020  
XRPX Acc No: N00-070340

**Piezoelectric thin film device e.g. in ink jet recording heads**  
Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH ); SUMI K (SUMI-I)  
Inventor: SUMI K  
Number of Countries: 027    Number of Patents: 004  
Patent Family:

*agur*

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 969530	A2	20000105	EP 99112583	A	19990701	200008 B
JP 2000079689	A	20000321	JP 99163867	A	19990610	200025
US 6402303	B1	20020611	US 99345405	A	19990701	200244
US 20020097305	A1	20020725	US 99345405	A	19990701	200254
			US 2002107744	A	20020327	

Priority Applications (No Type Date): JP 99163867 A 19990610; JP 98186679 A 19980701

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 969530	A2	E	16	H01L-041/22	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 2000079689	A		11	B41J-002/045	
US 6402303	B1			B41J-002/45	
US 20020097305	A1			B41J-002/45	Div ex application US 99345405
					Div ex patent US 6402303

Abstract (Basic): EP 969530 A2

NOVELTY - The piezoelectric device comprises at least one piezoelectric thin film layer (43) and at least 2 electrode layers (42,44). A mixed layer is formed by mixing the components of adjacent layers between the respective layers.

USE - A method of producing a piezoelectric device used, e.g. in ink jet recording heads.

ADVANTAGE - The number of production processes is reduced, and device reliability is improved.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a cross section describing the layer structure of the piezoelectric device.

Electrode layers (42,44)

Piezoelectric layer (43)

pp; 16 DwgNo 1/6

Title Terms: PIEZOELECTRIC; THIN; FILM; DEVICE; INK; JET; RECORD; HEAD

Derwent Class: L03; P75; T04; U11; U12; U14; V06

International Patent Class (Main): B41J-002/045; B41J-002/45; H01L-041/22

International Patent Class (Additional): B41J-002/055; B41J-002/14;

B41J-002/16; H01L-041/09; H01L-041/187

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D01B; L03-D04G

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02A; U11-A02; U11-C18C; U12-B03E; U14-H01B;

V06-L01A; V06-L02; V06-M06D; V06-M11; V06-U04B



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-79689  
(P2000-79689A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (分類)
B 4 1 J	2/045	B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
	2/055		1 0 3 H
	2/16	H 0 1 L 41/08	C
H 0 1 L	41/09	41/18	1 0 1 D
	41/187	41/22	Z
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-163867

(22) 出願日 平成11年6月10日 (1999.6.10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-186679

(32) 優先日 平成10年7月1日 (1998.7.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 角 浩二

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

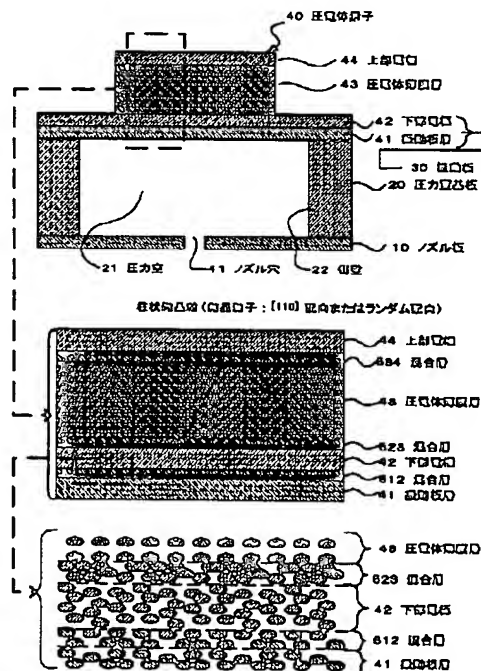
弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 機能性薄膜、圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド、プリンタ、圧電体素子の製造方法およびインクジェット式記録ヘッドの製造方法、

(57) 【要約】

【課題】 製造工数が少なく信頼性を向上できる圧電体素子の提供。

【解決手段】 1層以上の圧電体薄膜層(43)と、2層以上の電極層(42, 44)と、を備える圧電体素子(40)である。隣接する層間には、それぞれの層の成分が混合した混合層(512, 523, 534)が形成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる成分で形成された薄膜層の間に、それぞれの薄膜層の成分が混合した混合層を備えていることを特徴とする機能性薄膜。

【請求項2】 少なくとも1層の圧電体薄膜層と、少なくとも2層の電極層と、を備え、隣接する前記層間には、それぞれの層の成分が混合した混合層が形成されていることを特徴とする圧電体素子。

【請求項3】 少なくとも1層の振動板層をさらに備え、当該振動板層と隣接する前記電極層との間にそれぞれの層の成分が混合した混合層が形成されている請求項2に記載の圧電体素子。

【請求項4】 前記混合層の厚みは、5 nm以上である請求項2に記載の圧電体素子。

【請求項5】 前記圧電体薄膜層を構成する金属アルコキシドは、ジルコニウム酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、チタン酸鉛ランタン ( $\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ )、ジルコニウム酸鉛ランタン ( $\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$ )、ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン ( $\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PLZT) またはマグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PMN-PZT) のうちいずれかの圧電性セラミックスである請求項2に記載の圧電体素子。

【請求項6】 前記圧電体薄膜層を2層以上かつ前記電極層を3層以上備え、前記電極層の間に少なくとも一層の前記圧電体薄膜層が挟まれて構成される請求項1または請求項3に記載の圧電体素子。

【請求項7】 請求項2または請求項3のいずれか一項に記載の圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧電体素子を、インクを吐出させるための圧電アクチュエータとして備えていることを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【請求項8】 請求項7に記載のインクジェット式記録ヘッドを印字手段として備えたことを特徴とするプリンタ。

【請求項9】 少なくとも1層の圧電体薄膜層と少なくとも2層の電極層とを備える圧電体素子の製造方法であって、各前記圧電体薄膜層の未結晶状態である未結晶圧電体薄膜層を形成する工程と、各前記電極層の未結晶状態である未結晶電極層を形成する工程と、各前記未結晶圧電体薄膜層と各前記未結晶電極層とを積層したのち、水熱合成により前記未結晶圧電体薄膜層および前記未結晶電極層を結晶化させる水熱合成工程と、を備えたことを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項10】 少なくとも1層の振動板層をさらに備

える圧電体素子の製造方法であって、前記振動板層の未結晶状態である未結晶振動板層を形成する工程をさらに備え、

前記水熱合成工程では、各前記未結晶圧電体薄膜層と各前記未結晶電極層との他に、前記未結晶振動板層を積層したのち、水熱合成により当該未結晶振動板層、前記未結晶圧電体薄膜層および前記未結晶電極層を結晶化させる請求項9に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項11】 前記未結晶圧電体薄膜層を形成する工程は、ゾルゲル法、MOD法または共沈法によって有機金属溶液からなる前駆体を塗布する工程と、当該前駆体を乾燥・脱脂する工程と、を備えている請求項9に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項12】 前記前駆体を乾燥・脱脂する工程では、前記前駆体を150℃以上かつ200℃以下で乾燥させ、乾燥させた前駆体を300℃以上かつ500℃以下で脱脂する請求項11に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項13】 前記水熱合成工程では、脱脂された前記前駆体を、所定のアルカリ性溶液に浸して一定条件下で結晶化を促進させる請求項9または請求項10のいずれか一項に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項14】 前記アルカリ性溶液は、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  または  $\text{KOH} + \text{Pb}(\text{OH})_2$  のうちいずれかを含む請求項13に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項15】 前記水熱合成工程の一定条件は、100℃乃至200℃の温度下であって、かつ、10気圧以下の圧力下である請求項13に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項16】 前記未結晶圧電体薄膜層を形成する工程を少なくとも2回以上、かつ、前記未結晶電極層を形成する工程を少なくとも3回以上繰り返して、前記未結晶電極層に前記未結晶圧電体薄膜層が挟持された構造を製造する請求項9または請求項10のいずれか一項に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項17】 請求項9乃至請求項16のいずれか一項に記載の製造方法で製造した圧電体素子を備えるインクジェット式記録ヘッドの製造方法であって、基板の一面に振動板を形成する工程と、前記振動板に前記圧電体素子を製造する工程と、前記圧電体素子が設けられた振動板が前記圧力室の一面を形成するような配置で前記基板をエッチングし前記圧力室を形成する工程と、を備えたインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット式記録ヘッド等に用いられる圧電体素子の製造方法に係り、特に、積層構造総ての結晶化を一時的に行うことによ

り製造効率を上げることができる圧電体素子等の製造方法およびその製造品に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体素子は、電気機械変換機能を呈する素子であり、結晶化したジルコニウム酸チタン酸鉛 (PZT) 等の圧電性セラミックスを電極間に挟んで構成されている。この圧電体素子を製造するために、基板上に振動板層、下電極層、圧電体薄膜層および上電極層を次々成膜していく。一般に圧電体素子の製造方法では、各層の組成が異なるために、層それぞれに異なる製造方法が採用される。例えば、振動板層は熱酸化法によって形成され、電極層はスパッタ法等によって形成される。また圧電体薄膜層は、いわゆるゾルゲル法が採用される。ゾルゲル法は、有機金属の前駆体であるゾルを塗布し、そのゾルを乾燥、脱脂し、最後に高速熱処理して結晶化させるものである。

【0003】なお、薄膜一般の製造方法については、例えば、論文 Philips J. Res. 47 ('93), pp263-285などに記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の圧電体素子の製造方法では、各層の成膜が完了してから次の層の成膜がされるため、層ごとに結晶構造が完結し層間の密着性が弱いという問題があった。層間の密着性が低いと、製造工程中で剥離が生じて歩留まりを悪くしたり使用中に剥離が生じて信頼性を低くしたりしていた。そのため密着性の高い製造方法が望まれる。

【0005】また、各層ごとに結晶化まで行いながら積層していくため、圧電体製造の全体に要する工程数が多くなざるを得なかった。工程数が多いため、必然的に製造コストの上昇をもたらすことになっていた。そのため工程数を少なくする製造方法が望まれる。

【0006】ところで、論文 "Application of Hydrothermal Mechanism for Tailor-making Perovskite Titanate Films", IEEE Proc. of the 9<sup>th</sup> Int'l Symp. on Electrets, Shanghai, China, Sept. 25-30, pp. 617-622 (1996), W-ping Xu, Masanori Okuyama, et al., には、基板上に塗布し脱脂した圧電性セラミックスを、所定のアルカリ溶液中に圧電体素子を入れて結晶化させる方法が記載されている。このようにアルカリ溶液中で結晶化させる方法を水熱法という。この水熱法によればゾルゲル法に比べ比較的低い温度で結晶化が可能であるため、数々の利点が存在する。本願発明の発明者は、この水熱法を利用することで、多層構造の圧電体素子を一時に結晶化させることに想到し、その製法について確認実験に成功した。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記事情に鑑み本発明の第1の課題は、層間の密着性が高く信頼性の高い機能性薄膜、圧電体素子、インクジェット式記録ヘッドおよび

プリンタを提供することである。

【0008】本発明の第2の課題は、製造総工程が従来品製造時より少なく、製造コストの低い圧電体素子の製造方法およびインクジェット式記録ヘッドの製造方法を提供することである。

【0009】上記第1の課題を解決する発明は、異なる成分で形成された薄膜層の間に、それぞれの薄膜層の成分が混合した混合層を備えていることを特徴とする機能性薄膜である。「機能性薄膜」に限定はなく、圧電体素子の他、複数の薄膜を使用するあらゆる用途の薄膜を意味する。薄膜構造のうち層間の界面に、両層の成分が混合した一定の厚みの領域を備えている。

【0010】上記第1の課題を解決する発明は、少なくとも1層の圧電体薄膜層と、少なくとも2層の電極層と、を備え、隣接する層間には、それぞれの層の成分が混合した混合層が形成されていることを特徴とする圧電体素子である。混合層では両層の結晶が複雑に絡み合うので、層間の密着性が高くなる。

【0011】また上記第1の課題を解決する発明は、少なくとも1層の振動板層をさらに備え、当該振動板層と隣接する電極層との間にそれぞれの層の成分が混合した混合層が形成されている圧電体素子である。

【0012】ここで上記混合層の厚みは、例えば5nm以上である。従来の製造方法であれば組成が混合する部分の厚みは3nmより低かったため、この厚い混合層の存在により、層間の密着性が高くなる。

【0013】例えば圧電体薄膜層を構成する金属アルコキシドは、ジルコニウム酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PZT)、チタン酸鉛ランタン ( $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ )、ジルコニウム酸鉛ランタン ( $(\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$ )、ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン ( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PLZT) またはマグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ : PMN-PZT) のうちいずれかの圧電性セラミックスである。

【0014】例えば、本発明の圧電体素子は、圧電体薄膜層を2層以上かつ電極層を3層以上備え、電極層の間に少なくとも一層の圧電体薄膜層が挟まれて構成される。このような構造を一般にバイモルフという。

【0015】上記第1の課題を解決する発明は、本発明の圧電体素子を圧電アクチュエータとして備えたインクジェット式記録ヘッドである。例えば、  
a) 圧力室が形成された圧力室基板と、  
b) 圧力室の一方の面に設けられた振動板と、  
c) 振動板の圧力室に対応する位置に設けられ、当該振動板を変形させることが可能に構成された圧電体素子と、を備える。

【0016】上記第1の課題を解決する発明は、本発明のインクジェット式記録ヘッドを印字手段として備えたプリンタである。例えば、

a) 記録媒体を供給および搬出が可能に構成された記録媒体搬送機構と、

b) 記録媒体搬送機構により供給された記録媒体上の任意の位置にインクジェット式記録ヘッドにより印字させるヘッド制御回路と、を備える。

【0017】上記第2の課題を解決する発明は、少なくとも1層の圧電体薄膜層と少なくとも2層の電極層とを備える圧電体素子の製造方法であって、

a) 各圧電体薄膜層の未結晶状態である未結晶圧電体薄膜層を形成する工程と、

b) 各電極層の未結晶状態である未結晶電極層を形成する工程と、各未結晶圧電体薄膜層と各未結晶電極層とを積層したのち、水熱合成により未結晶圧電体薄膜層および未結晶電極層を結晶化させる水熱合成工程と、を備えたことを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【0018】また上記第2の課題を解決する発明は、少なくとも1層の振動板層をさらに備える圧電体素子の製造方法であって、振動板層の未結晶状態である未結晶振動板層を形成する工程をさらに備え、水熱合成工程では、各未結晶圧電体薄膜層と各未結晶電極層との他に、未結晶振動板層を積層したのち、水熱合成により当該未結晶振動板層、未結晶圧電体薄膜層および未結晶電極層を結晶化させる。

【0019】例えば、上記未結晶圧電体薄膜層を形成する工程は、ゾルゲル法、MOD (Metal-organic Deposition) または共沈法によって有機金属溶液からなる前駆体を塗布する工程と、当該前駆体を乾燥・脱脂する工程と、を備えている。

【0020】例えば、上記前駆体を乾燥・脱脂する工程では、前駆体を150℃以上かつ200℃以下で乾燥させ、乾燥させた前駆体を300℃以上かつ500℃以下で脱脂する。

【0021】上記水熱合成工程では、例えば、脱脂された前駆体を、所定のアルカリ性溶液に浸して一定条件下で結晶化を促進させる。

【0022】ここで例えば、上記アルカリ性溶液は、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  または  $\text{KOH} + \text{Pb}(\text{OH})_2$  のうちいずれかを含む。

【0023】上記水熱合成工程の一定条件は、例えば、100℃乃至200℃の温度下であって、かつ、10気圧以下の圧力下である。

【0024】本発明は、上記未結晶圧電体薄膜層を形成する工程を少なくとも2回以上、かつ、上記未結晶電極層を形成する工程を少なくとも3回以上繰り返して、未結晶電極層に未結晶圧電体薄膜層が挟持された構造を製造する。

【0025】また上記第2の課題を解決する発明は、本発明の製造方法で製造した圧電体素子を備えるインクジェット式記録ヘッドの製造方法であって、

a) 基板の一面に振動板を形成する工程と、

b) 振動板に圧電体素子を製造する工程と、

c) 圧電体素子が設けられた振動板が圧力室の一面を形成するような配置で基板をエッチングし圧力室を形成する工程と、を備えたインクジェット式記録ヘッドの製造方法である。

【0026】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。本実施形態は、機能性薄膜として圧電体素子の層構造を例示するものである。水熱法を利用した圧電体素子、それを使用したインクジェット式記録ヘッドおよびプリンタに関する。

(実施形態1) まず、本発明の圧電体素子を有するインクジェット式記録ヘッドが使用されるプリンタの構造を説明する。本形態のプリンタは、ラインプリンタとして機能可能なように、図5に示すように、本体2に、トレイ3、排出口4および操作ボタン9が設けられている。さらに本体2の内部には、インクジェット式記録ヘッド1、供給機構6、制御回路8が備えられている。

【0027】インクジェット式記録ヘッド1は、本発明の製造方法で製造された圧電体素子を備える。このヘッド1は特にラインプリンタ用のヘッドであり、供給可能な用紙の幅を覆う長さ形成されている。すなわち、このヘッドは、本発明の製造方法によって従来不可能であった大きさ(長さ)に形成されたものである。インクジェット式記録ヘッド1は、制御回路8から供給される吐出信号Shに対応して、用紙の幅いっぱい設けられたノズルからインクを吐出可能に構成されている。

【0028】本体2は、ヘッド1の筐体であって、用紙5をトレイ3から供給可能な位置に供給機構6を配置し、用紙5の幅を覆って印字可能なようにラインプリンタ用のインクジェット式記録ヘッド1をそれぞれ配置している。トレイ3は、印字前の用紙5を供給機構6に供給可能に構成され、排出口4は、印刷が終了した用紙5を排出する出口である。

【0029】供給機構6は、モータ600、ローラ601・602および図示しない機械構造を備えている。モータ600は、制御回路8から供給される駆動信号Sdに対応して回転可能になっている。機械構造は、モータ600の回転力をローラ601・602に伝達可能に構成されている。ローラ601および602は、モータ600の回転力が伝達されると回転するようになっており、回転によりトレイ3に載置された用紙5を引き込み、ヘッド1によって印刷可能に供給するようになっている。

【0030】制御回路8は、図示しないが、CPU、ROM、RAM、インターフェース回路などを備え、図示しないコネクタを介してコンピュータから供給される印字情報に対応させて、駆動信号Sdを供給機構6に供給したり、吐出信号Shをインクジェット式記録ヘッド1

に供給したりできるようになっている。また、制御回路8は操作パネル9からの操作信号に対応させて動作モードの設定、リセット処理などが行えるようになっている。次いで、本発明のインクジェット式記録ヘッドの構造を説明する。インクジェット式記録ヘッド1は、図6の主要部斜視図一部断面図に示すように、ノズル板10、圧力室基板20および振動板30を備えて構成されている。このヘッドは、オンデマンド形のピエゾジェット式ヘッドを構成している。ただしこの形式に限定されるものではなく、連続的にインクを吐出させ偏向電極でインクの付着を制御するコンティニュアス形のプリンタヘッドであったり、また気泡によりインクを吐出させるバブル形ヘッドであったりしてもよい。

【0031】圧力室基板20は、キャビティ(圧力室)21、側壁(隔壁)22、リザーバ23および供給口24を備えている。キャビティ21は、シリコン等の基板をエッチングすることにより形成されたインクなどを吐出するために貯蔵する空間となっている。側壁22はキャビティ21間を仕切るよう形成されている。リザーバ23は、インクを共通して各キャビティ21に充たすための流路となっている。供給口24は、リザーバ23から各キャビティ21にインクを導入可能に形成されている。

【0032】なお、キャビティ21などの形状はインクジェット方式によって種々に変形可能である。例えば平面的な形状のカイザー(Kyser)形であっても円筒形のゾルタン(Zoltan)形でもよい。またキャビティが1室形用に構成されていても2室形に構成されていてもよい。

【0033】ノズル板10は、圧力室基板20に設けられたキャビティ21の各々に対応する位置にそのノズル穴11が配置されるよう、圧力室基板20の一方の面に貼り合わせられている。ノズル板10を貼り合わせた圧力室基板20は、さらに図示しない筐体に納められて、インクジェット式記録ヘッド1を構成している。

【0034】振動板30は圧力室基板20の他方の面に貼り合わせられている。振動板30には圧電体素子40が設けられている。振動板30には、インクタンク口31が設けられて、図示しないインクタンクに貯蔵されているインクを圧力室基板20内部に供給可能になっている。

【0035】図1に、本発明のインクジェット式記録ヘッドおよび圧電体素子のさらに具体的な構造を説明する断面図を示す。この断面図は、図6のA-A切断面から観察した層構造のうち、一つの圧電体素子の断面を拡大したものである。図1上段に示すように、振動板30は、振動板層41および下部電極層42を積層して構成され、圧電体素子40は圧電体薄膜層43および上部電極層44を積層して構成されている。特にこのインクジェット式記録ヘッド1は、印刷対象となる用紙の幅を覆

うことが可能なように、圧電体素子40、キャビティ21およびノズル11が一定のピッチで連設されて構成されている。このノズル間のピッチは、印刷精度に応じて適時設計変更が可能である。例えば400dpiになるように配置される。

【0036】振動板層41は、導電性のない材料、例えば二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )や酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )等により構成され、圧電体層への電圧印加により変形し、キャビティ21の内部の圧力を瞬間的に高めることが可能に構成されている。振動板層の結晶化を水熱合成法により行うのであれば、この水熱合成法により結晶化が可能な材料であることを要する。

【0037】下部電極層42は、圧電体層に電圧を印加するための一方の電極であり、導電性を有する材料、例えば、酸化錫( $\text{SnO}$ )や酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )などにより構成されている。特に水熱合成法により結晶化が可能な材料であることを要する。下部電極層42は、圧力室基板20上に形成される複数の圧電体素子40に共通な電極として機能するように振動板層41と同じ領域に形成される。ただし、圧電体薄膜層43と同様の大きさに、すなわち上部電極層44と同じ形状に形成することも可能である。上部電極層44は、圧電体層に電圧を印加するための他方の電極となり、導電性を有する材料、例えば酸化錫( $\text{SnO}$ )や酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )などにより構成されている。特に水熱合成法により結晶化が可能な材料であることを要する。

【0038】圧電体素子40は、例えばペロブスカイト構造を持つ圧電性セラミックスの結晶であり、振動板30上に所定の形状で形成されて構成されている。特に、本発明の圧電体薄膜層43は、水熱合成法で結晶化せられるため、柱状をなす結晶粒子(柱状結晶粒)が主として膜厚方向に[110]配向を呈するか、あるいは結晶方向の一定しないランダムな配向をしている。例えば、これら柱状結晶粒は、電極膜に平行な面方向の幅、すなわち平均粒径dが100nm乃至15000nmの範囲にある。圧電体薄膜層43の上部電極層44と接することとなる面は、従来の水熱法に比べ平坦化されている。例えば、表面粗さが最大高さで20nm以下になっている。表面粗さが小さいことも、ゾルゲル法を併用した本水熱法による結晶構造の特徴である。

【0039】圧電体薄膜層の組成は、例えばジルコニウム酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ :PZT)、チタン酸鉛ランタン( $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ )、ジルコニウム酸鉛ランタン( $(\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$ )、ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン( $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ :PLZT)またはマグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ :PMN-PZT)のうちいずれかの圧電性セラミックスなどである。ただし本発明は製造方法に特徴があり、上記組成に限定されるものではない。



【0040】特に本発明の圧電体素子は、図1中段に示すように、各層間に両層の組成が混合された混合層を備えている点を特徴的な構造としている。例えば、振動板層41と下部電極層42との間には混合層512が、下部電極層42と圧電体薄膜層43との間には混合層523が、圧電体薄膜層43と上部電極層44との間には混合層534がそれぞれ存在している。これら混合層は、図1下段に示すように、上下の層における結晶粒が互いに混じり合った界面領域を形成している。この混合層は後述する製造方法に従って未結晶状態で積層していった際に、双方の組成が混じり合って結晶化が促進されたために形成されたものとなっている。

【0041】上記圧電体素子40を有するインクジェット式記録ヘッド1の構成において、印刷動作を説明する。制御回路8から駆動信号Sdが出力されると、供給機構6が動作し用紙5がヘッド1によって印刷可能な位置まで搬送される。制御回路8から吐出信号Shが供給されず圧電体素子40の下部電極層42と上部電極層44との間に電圧が印加されていない場合、圧電体薄膜層43には変形を生じない。吐出信号Shが供給されていない圧電体素子40が設けられているキャビティ21には、圧力変化が生じず、そのノズル穴11からインク滴は吐出されない。

【0042】一方、制御回路8から吐出信号Shが供給され圧電体素子40の下部電極層42と上部電極層44との間に一定電圧が印加された場合、圧電体薄膜層43に変形を生じる。吐出信号が供給された圧電体素子40が設けられているキャビティ21ではその振動板30が大きいたわむ。このためキャビティ21内の圧力が瞬間的に高まり、ノズル穴11からインク滴が吐出される。細長いヘッド中で印刷させたい位置の圧電体素子に吐出信号Shを個別に供給することで、任意の文字や図形を印刷させることができる。

【0043】(製造方法の説明)次に、圧電体素子の製造方法を、インクジェット式記録ヘッドの製造方法と併せて説明する。図2にこの圧電体素子の製造工程断面図を示す。

【0044】振動板層形成工程(図2(a))：振動板層形成工程は、シリコン基板20に振動板層41を形成する工程である。シリコン基板20は、特にラインプリンタ用に細長く成形されたものを用いる。その厚みは側壁の高さが高くなりすぎないように、例えば200 $\mu$ m程度のものを使用する。振動板層41は例えば1 $\mu$ m程度の厚みに形成する。絶縁膜の製造には公知の熱酸化法等を用いる。なお、振動板層の材料に酸化ジルコニウム等を用いる場合には、このゾルを一定の厚みに塗布し、後の水熱合成処理によって結晶化させて製造してもよい。

【0045】下部電極層形成工程(図2(b))：下部電極形成工程では、振動板層41の上に下部電極層42

を形成する工程である。まず下部電極層を形成するためのゾルを製造する。このゾルは、塩化錫( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を所定の濃度、例えば0.5M[mol/l]の濃度でエタノールに溶解させ、ジルコニウムイソプロポキシド( $\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ )を1~2[mol%]錫に対してドーピングして製造される。ゾルの製造方法は上記に限定されない。

【0046】次いで、スピンコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ロールコート法等任意の塗布法で振動板層41上に上記ゾルを塗布する。例えば、スピンコート法により、厚みが2( $\mu$ m)程度になるようにゾルを塗布する。塗布後、溶媒を蒸発させるため、所定温度(例えば180 $^{\circ}\text{C}$ )で所定時間(例えば10分間)程度乾燥させる。さらに金属元素に配位した有機物を乖離させるために乾燥したゾルを所定温度(例えば300 $^{\circ}\text{C}$ )で所定時間(例えば10分間)脱脂させる。このような処理を行って形成された下部電極層42では、ドーパントの金属元素Zrが導電性を向上させる働きをする。

【0047】圧電体薄膜層形成工程(図2(c))：圧電体薄膜層形成工程は、ゾルの塗布とその乾燥・脱脂とを繰り返して、複数の薄膜からなる圧電体薄膜層を形成する工程である。まず、圧電体薄膜層の原料となる圧電性セラミックスのゾルを製造する。例えば、2-n-ブトキシエタノールを主溶媒としエタノールを添加した溶媒に、酢酸鉛三水和物( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、チタニウムテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ )、ペンタエトキシニオブ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、テトラ-n-プロポキシジルコニウム( $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ )および酢酸マグネシウム( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を溶かして圧電性セラミックスのゾルを製造する。ただし、ゾルの製造方法は上記に限定されるものではない。

【0048】次いで上記のようにして製造したゾルを下部電極層42上に一定の厚みに塗布する。塗布方法は上記したように各種用いることができる。例えばスピンコート法を用いる場合には、毎分500回転で30秒、毎分1500回転で30秒、最後に毎分500回転で10秒間塗布する。塗布した段階では、PZTを構成する各金属原子は有機金属錯体として分散している。塗布後、所定温度(例えば180 $^{\circ}\text{C}$ )で所定時間(例えば10分間)乾燥させる。乾燥後、さらに大気雰囲気下において所定温度(例えば300 $^{\circ}\text{C}$ )で所定時間(例えば10分間)脱脂する。このゾルの塗布→乾燥→脱脂の各工程を所定回数、例えば20回繰り返して圧電体薄膜層43を所定の厚み(例えば2 $\mu$ m)に積層する。多層化するのにはクラックの発生を防止しながら厚膜化するためである。

【0049】上部電極層形成工程(図2(c))：上部電極形成工程では、圧電体薄膜層43の上に上部電極層



44を形成する工程である。上記下部電極層を形成するためのゾルと同様のゾルを用い、下部電極形成工程と同様にしてスピンコート等の塗布法によりゾルを一定の厚み(例えば $0.2(\mu\text{m})$ )に形成する。そして乾燥や脱脂を上記下部電極形成工程と同様に施す。

【0050】水熱合成工程(図2(e))：水熱処理工程は、所定のアルカリ溶液中で熱処理することにより、上記電極層および圧電体薄膜層の結晶化を一に行う工程である。まず、アルカリ性溶液101を、圧力を加えることが可能に構成されている水槽100に満たす。そして上記の工程で積層された圧電体素子の積層構造を基板ごと水槽100に浸し、オートクレーブ(auto-clave)中で一定条件で結晶化を促進させる。処理液は、アルカリ性溶液を用いる場合には、溶質として、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の混合液または $\text{KOH}$ と $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の混合液のうちいずれかを用いる。これらのアルカリ性溶液で圧電性セラミックスが結晶化することが確認されているからである。アルカリ溶液の濃度としては、 $2\text{M}[\text{mol/l}]$ より低い濃度に調整する。これ以上の濃度であると、アルカリが強く、圧電体薄膜層および基板などを侵食するおそれがあるからである。例えば、 $0.5\text{M}[\text{mol/l}]$ の濃度に調整する。水熱処理の温度は、 $100^\circ\text{C}$ 以上で $200^\circ\text{C}$ 以下に設定する。この範囲より低い温度では結晶化が促進されず、この範囲より高い温度では、圧電体薄膜層およびシリコン基板がエッチングされるからである。例えば処理温度を $140^\circ\text{C}$ 程度にする。水熱処理の圧力は、 $2\text{kg/cm}^2$ 以上で $10\text{kg/cm}^2$ 以下に設定する。この範囲からはずれる圧力では、良好な結晶が得られないからである。例えば圧力を $4\text{kg/cm}^2$ 程度にする。水熱処理の時間は、10分以上で60分以下に設定する。この範囲より短い時間では十分な結晶ができず、この範囲より長い時間では圧電体薄膜層や基板が侵食されたりするおそれがあるからである。例えば処理時間を30分程度にする。

【0051】上記水熱合成処理により、各層の結晶化が促進される。この処理がされる前には、各層が結晶化されないまま積層されたので、隣接する層間の界面には両層の組成が混合している部分が存在している。この混合部分が水熱合成工程を経ることにより組成ごとに結晶粒を形成し、図1に示したように、両層の結晶粒が緻密に配置された混合層523、534が形成される。振動板層をゾルの塗布で形成した場合には、混合層512も形成される。

【0052】上記工程で圧電体素子の層構造が完成する。上記の製造工程では各工程ごとに結晶化を促進するための熱処理を必要としないため、全体として製造工程数が削減される。このためコストダウンが図れる。また上記製造方法によって製造された圧電体素子40は、層間に混合層が存在するため層間の密着性がきわめて高

い。このため層の剥離が生じにくく製造工程における歩留まりが向上する。また製品となった圧電体素子において層間の剥離が生じにくいので信頼性が向上し、寿命を延ばすことができる。

【0053】なお、所望の圧電体素子の形状にするために、上記で製造した層構造を、圧電体素子を適用する装置に適合した形状にエッチング等で成形する。本実施形態では、圧電体素子をインクジェット式記録ヘッドのアクチュエータとして使用するため、さらに図3の製造工程断面図で示す処理を行う。

【0054】エッチング工程(図3(a))：エッチング工程は、圧電体素子40を形成する工程である。まず、上記圧電体素子の圧電体薄膜層43および上部電極層44を圧力室基板20に形成するキャビティに合わせた形状となるようマスクする。そしてその周囲をエッチングし圧電体素子40にする。具体的には、まずスピンナー法、スプレー法等の方法を用いて均一な厚さのレジスト材料を塗布する。次いでマスクを圧電体素子の形状に形成してから露光し現像して、レジストパターンを上部電極層44上に形成する。マスクはレジスト材料がポジ型かネガ型かに合わせて形成する。そして通常用いるイオンミリング、あるいはドライエッチング法等を適用して、上部電極層44および圧電体薄膜層43をエッチングし除去する。以上でインクジェット式記録ヘッドに適合した圧電体素子40が形成できる。

【0055】圧力室形成工程(図3(b))：圧力室形成工程は、圧電体素子40が形成された圧力室基板20の他方の面をエッチングしてキャビティ21を形成する工程である。圧電体素子40を形成した面と反対側から、例えば異方性エッチング、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性気体を用いた異方性エッチングを用いて、キャビティ21空間のエッチングを行う。エッチングされずに残された部分が側壁22になる。

【0056】ノズル板貼り合わせ工程(図3(c))：ノズル板貼り合わせ工程は、エッチング後のシリコン基板20にノズル板10を接着剤で貼り合わせる工程である。貼り合わせのときに各ノズル穴11がキャビティ21各々の空間に配置されるよう位置合せする。最後に、ノズル板10が貼り合わせられた圧力室基板20を筐体に取り付け、インクジェット式記録ヘッド1を完成させる。

【0057】なお、ノズル板と圧力室基板を一体的にエッチングして形成する場合には、ノズル板の貼り合わせ工程は不要である。すなわち、ノズル板と圧力室基板とを併せたような形状に圧力室基板をエッチングし、最後にキャビティに相当する位置にノズル穴を設ければよいからである。

【0058】(実施例)上記製造方法の実施例1として、ジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$  : PZT)を圧電体薄膜層とする圧電体

素子を製造した。積層構造は上部から、上部電極膜SnO/圧電体薄膜層PZT/下部電極層SnO/振動板層SiO<sub>2</sub>/圧力室基板Siというものである。振動板層のみ熱酸化法で製造し、残りの層にはスピンコート法により塗布を適用した。最後に水熱合成法により電極層と圧電体薄膜層の結晶化を行った。

【0059】また実施例2として、積層構造を上部から、上部電極膜VO<sub>2</sub>/圧電体薄膜層PZT/下部電極層VO<sub>2</sub>/振動板層SiO<sub>2</sub>/圧力室基板Siとした圧電体素子を製造した。この実施例では、上部電極層および下部電極層の組成が上記SnOと異なる。そのため上記したSnOのゾルに代わり、エタノール中に、トリエトキシバナジル(VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)およびドーバントとしてチタニウムテトライソプロポキシド(Ti(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)を溶解させてゾルを形成した。ゾルの塗布法等についてはSnOの電極層形成方法と同様である。

【0060】また実施例3として、積層構造を上部から、上部電極膜SnO/圧電体薄膜層PZT/下部電極層SnO/振動板層ZrO/圧力室基板Siとした圧電体素子を製造した。この実施例では、振動板層を熱酸化法の代わりにゾルの塗布により製造した。この振動板層形成のためのゾルは、2-n-ブトキシエタノール中に、テトラ-n-プロポキシジルコニウム(Ti(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)を溶解させて製造した。そして振動板層の厚みが1μm程度になるようにスピンコーティング法により10回程繰り返して塗布した。この実施例では振動板層もゾルから形成されているので、振動板層と下部電極層との間にも混合層が形成された。

【0061】上記実施例では、製造工程においてスピンコート法を主体に塗布を行ったので、従来より製造装置が少なく済んだ。また熱処理が水熱合成一回だけなので、工数が少なく済んだ。また、従来の熱処理を繰り返すことによる膜の劣化ももちろんのこと観察されず、信頼性向上に本発明の製造方法が有効であることが証明できた。

【0062】(利点)

a) 本実施形態によれば、圧電体素子を構成するほとんどの層を塗布法で形成可能なので、製造装置を多く用いる必要がなく、コストダウンが図れる。

【0063】b) 本実施形態によれば、各層を形成するごとに熱処理を加えず、積層完了後に水熱合成処理するので、製造工程数の削減がされ、コストダウンが図れる。

【0064】c) 本実施形態によれば、結晶前の状態で各層を積層してから一時に全体の結晶化がされるので、各層間に両層の組成が混合された混合層が発生する。この混合層では複雑に両層の結晶が密集しているので、層間の密着性がよく剥離等を生じない。したがって製造時には歩留まりがよくコストダウンが図れる。また製品と

しては信頼性が高く、寿命が長い。

【0065】d) 本実施形態によれば、水熱合成処理のため高熱処理をしないため下部電極元素が圧電体薄膜中に拡散することがなく、圧電体素子の特性劣化を防止できる。

【0066】e) 本実施形態によれば、高熱処理をしないので、各膜に特性変化や熱ストレスが発生することなく、圧電体素子やインクジェット式記録ヘッドの信頼性を向上させることができる。

【0067】f) 本実施形態によれば、高熱処理が不要であり、また不良の発生率も少なくなるので、コストを下げることができる。

【0068】g) 本実施形態によれば、高熱処理をせず内部応力(熱応力を含む)の発生が少ないため、大面積の圧電体素子を製造してもクラックが発生することがない。すなわちラインプリンタなどの大面積印刷装置に適するインクジェット式記録ヘッドを提供可能である。

【0069】(実施形態2) 本発明の実施形態はいわゆるバイモルフとしての積層構造を備えた圧電体素子に関する。図4に、本実施形態の圧電体素子の積層構造を説明する断面図を示す。この断面図は、図6のA-A切断面から観察した層構造のうち、一つの圧電体素子の断面を拡大したものである。上記実施形態1と同様の層構造については同一の符号を付し説明を省略する。

【0070】ただし、本実施形態の圧電体素子40bは、図4に示すように、圧電体薄膜層43と上部電極層44との間に、中間層45と圧電体薄膜層46をさらに備えている。このような積層構造は一般にバイモルフと呼ばれ、ひずみが拡大されるという作用効果を奏する。

【0071】中間層45は、下部電極層42および上部電極層44と同様の組成および製造方法で製造される。例えばSnOやVO<sub>2</sub>で製造することが可能である。圧電体薄膜層46は、圧電体薄膜層43と同様のものでよいが、組成を異ならせたり、膜厚を異ならせたりしてもよい。

【0072】さらに、圧電体薄膜層43と中間層45との間には混合層535が、中間層45と圧電体薄膜層46との間には混合層556が、圧電体薄膜層46と上部電極層44との間には混合層564がそれぞれ形成されている。これら混合層は、上記実施形態1で説明したのと同様に、混合層を挟む両層の結晶が混じり合っている層である。混合層の厚みについては上記実施形態1と同様に考えることができる。

【0073】上記積層構造を有する圧電体素子40の製造工程についても、上記実施形態1に準じて考えることが可能である。ただし圧電体薄膜層43のゾルを塗布し乾燥および脱脂を行った後、上部電極層の代わりに上部電極と同様の方法で中間層45を形成する。中間層45の形成後、さらに圧電体薄膜層43の形成と同様にして圧電体薄膜層46を形成する。水熱合成工程もついて

も、上記実施形態1と同様に考えることができる。このような製造方法によれば、結晶前の各層を積層して両層の材料が混合された後に、水熱合成により結晶化が促進されるので、製造工程を省略でき、コストダウンが図れる。また、各層間に混合層が存在するので層間の密着性が高く、層の剥離が生じにくい。このため、製造工程においては歩留まりを向上させることができ、製品においては信頼性を向上させ、寿命を長くすることができる。

【0074】なお、本発明は上記層構造に限らず、さらに多くてもよい。すなわち、上記実施形態では、圧電体薄膜層は2層であるが、さらに3層以上であってもよい。圧電体薄膜層が1層増えるたびに電極層は中間層を含めて1層増える。つまり圧電体薄膜層が $n$ 層( $n$ は自然数)であれば電極層は $n+1$ 層存在することになる。製造方法としては、上記実施形態1の方法を繰り返し適用すればよい。

【0075】(その他の変形例) 本発明は、上記各実施形態によらず種々に変形して適用することが可能である。例えば、上記実施形態は、機能性薄膜として圧電体素子を適用したものであるが、これに限定されることなく、複数の薄膜を利用して一定の機能を奏する薄膜構造一般に本発明を適用可能である。異なる成分の層間に混合層が存在するため両層の密着性が極めて高く、界面で剥離することが無い。このため、歪を生ずるような薄膜であったりストレスが加えられたりしても層構造を保つことができ、経年変化に強く信頼性の高い機能性薄膜を提供可能である。

【0076】なお、機能性薄膜の製造方法は、熱処理などによって両層の成分を拡散させ、両層の成分が混合した混合層を形成するなどの方法を利用する。

【0077】圧電体素子はPZTを適用したが、他の強誘電性の圧電性セラミックスについても同様に水熱法による結晶化が可能である。

【0078】本発明で製造した圧電体素子は上記インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子のみならず、不揮発性半導体記憶装置、薄膜コンデンサ、パイロ電気検出器、センサ、表面弾性波光学導波管、光学記憶装置、空間光変調器、ダイオードレーザ用周波数二倍器等のような強誘電体装置、誘電体装置、パイロ電気装置、圧電装置、および電気光学装置の製造に適用することができ

る。すなわち、本発明の圧電体素子は大面積化が可能でコストダウンを図れるため、従来品にない用途を提供したり、従来の機能をさらに安く提供したりできる。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、各層間に結晶構造の混在した混合層が存在するので層間の密着性が高い。したがって信頼性が高く寿命の長い機能性薄膜、圧電体素子、インクジェット式記録ヘッドおよびプリンタを提供することができる。

【0080】また本発明によれば、結晶化に必要な工程が複数層を積層した後に行う水熱合成工程のみであるため、製造総工程が従来品製造時より少ない。したがって、製造コストの低い圧電体素子の製造方法およびインクジェット式記録ヘッドの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態1の圧電体素子の層構造を説明する断面図である。

【図2】本発明の圧電体素子の製造方法を説明する製造工程断面図である。

【図3】本発明のインクジェット式記録ヘッドの製造方法を説明する製造工程断面図である。

【図4】実施形態2の圧電体素子の層構造を説明する断面図である。

【図5】本発明のプリンタの構造を説明する斜視図である。

【図6】本発明のインクジェット式記録ヘッドの斜視図一部断面図である。

【符号の説明】

10…ノズル板

20…圧力室基板

30…振動板

40、40b…圧電体素子

41…振動板層

42…下部電極層

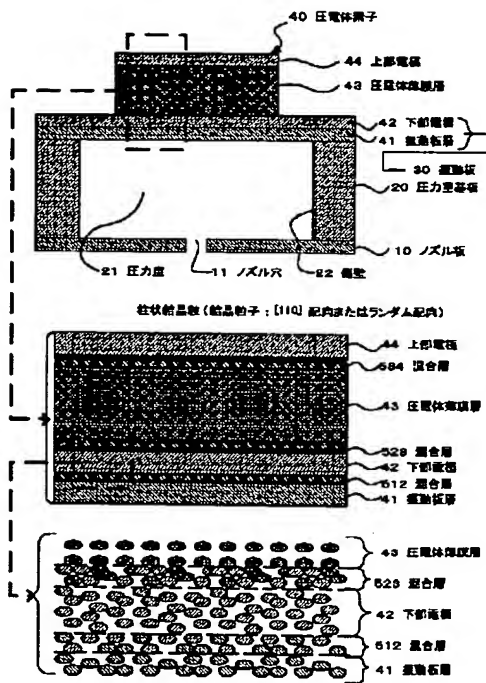
43、46…圧電体薄膜層

44…上部電極層、

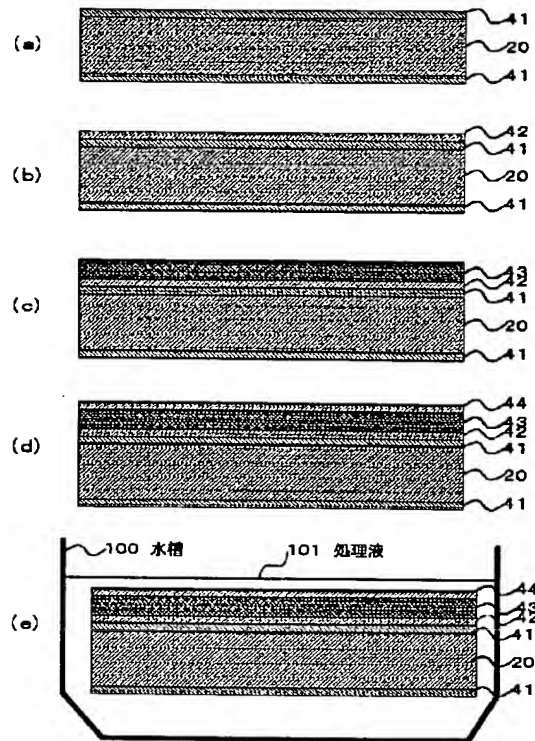
45…中間層

521、523、534、535、556、564…混合層

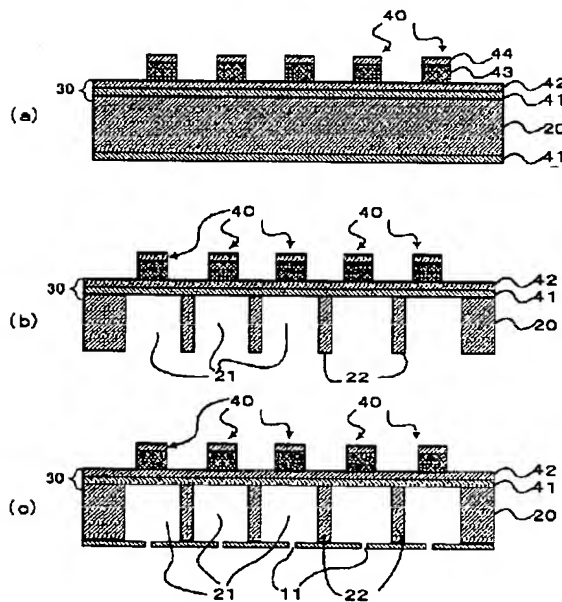
【図1】



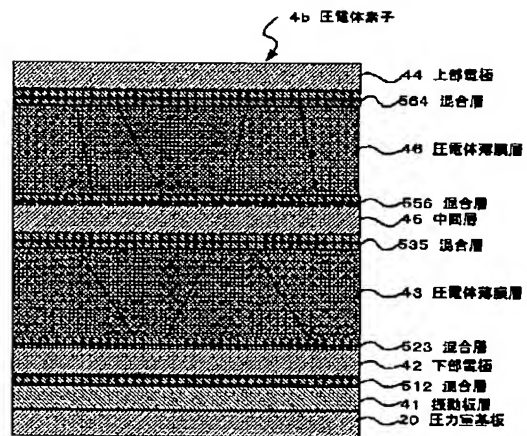
【図2】



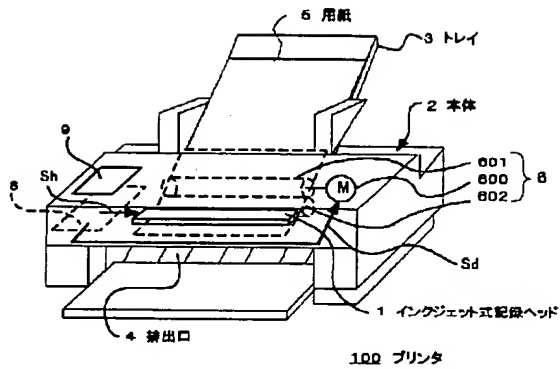
【図3】



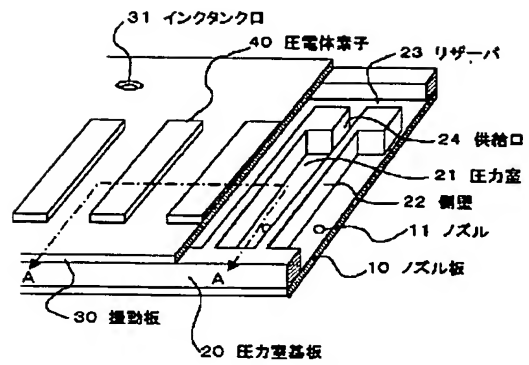
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 41/22

識別記号

F I

テマコード (参考)

